

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/085299 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 6/22, 265/04, 279/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019823
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 27 日 (27.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-063707 2004 年 3 月 8 日 (08.03.2004) JP  
特願2004-232225 2004 年 8 月 9 日 (09.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 - 4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 植田 貴志 (UEDA, Takashi) [JP/JP]; 〒6750301 兵庫県加古川市志方町大澤 1 1 3 1 番地 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 - 4 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COAGULATED PARTICLES FROM EMULSION POLYMERIZATION LATEX

(54) 発明の名称: 乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法

(57) Abstract: A method for producing coagulated particles from an emulsion polymerization latex, characterized in that it comprises (A) adjusting the temperature of the emulsion polymerization latex to the range of  $T_m \pm 15^\circ\text{C}$ , wherein  $T_m$  represents a softening temperature of the polymer in the latex, (B) adding polyethylene oxide to the latex, (C) adding a coagulating agent so as to form a state wherein the phases of a polymer component and water are separated, (D) further adding a coagulating agent to thereby form a water suspension of coagulated polymer particles having a volume average particle diameter of 50 to 500  $\mu\text{m}$ , and thereafter, (E) adjusting the temperature of the suspension to be higher than  $T_m$ . The above method provides coagulated particles being reduced in the amount of a fine powder and having a low water content, and allows the operation for forming particles to be carried out at a temperature being near to a softening temperature of the polymer.

(57) 要約: 微粉量が少なく、低含水率で、ポリマー軟化温度近傍での造粒操作が可能である乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法が、待ち望まれている。本発明は、乳化重合ラテックスを、(A) ポリマー軟化温度 ( $T_m$ ) に対し  $T_m \pm 15^\circ\text{C}$  の範囲内となるように温度調整し、(B) ポリエチレンオキシドを加えた後、(C) 凝固剤を加えてポリマー成分と水の相分離状態を形成させてから、(D) さらに凝固剤を加えて体積平均粒子径が 50 ~ 500  $\mu\text{m}$  のポリマー凝集粒子の水懸濁液を形成した後、(E) 懸濁液の温度を  $T_m$  以上とすることを特徴とする、乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法である。

WO 2005/085299 A1

## 明細書

### 乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法

#### 技術分野

- 5 本発明は、乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、乳化重合ラテックスから体積平均粒子径が $50 \sim 500 \mu\text{m}$ のポリマー凝集粒子を製造する方法に関する。

#### 背景技術

- 10 乳化重合ポリマーは、塩化ビニル樹脂、スチレン樹脂、メチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等の硬質プラスチックに少量添加し、加工性や成形体品質を向上させる樹脂改質剤として広く用いられている。

- 通常、乳化重合ラテックスから目的のグラフト共重合体を回収するためには、ラテックスを凝集させて回収する造粒操作が必要である。この造粒操作は、回収粒子の粉  
15 体特性（粒子径分布、微粉量、粗粒量等）だけでなく、脱水性や乾燥特性等、後処理時の生産性にも大きな影響を与える。従来、乳化重合により製造された高分子ラテックスから樹脂粒子状重合体を回収する場合、一般には、ラテックスに水を加えポリマー固形分濃度を10重量%以下に調整した後、ポリマーの軟化温度よりも十分に低い温度で凝固剤を投入し、ポリマー凝集粒子を形成させ、その後ポリマーの軟化温度以  
20 上に加熱してスラリー状にし、脱水乾燥を経て粉粒として回収される。

- しかしながら、この方法では、（イ）粉粒の形状は不定形となり、相当の微粉末が含まれるため、工程上のトラブルの頻発、或いは粉塵発生により作業環境が悪化する、（ロ）得られる凝集粒子の含水率が高いため後の乾燥工程でのエネルギー消費量が多大となる、（ハ）通常、ポリマー軟化温度よりも十分に低い温度で凝固剤を添加（  
25 通常、重合温度よりも大幅に低温側）した後、再度高温で熱処理操作を実施する必要があるためエネルギー効率が悪い、（ニ）通常の重合時の固形分濃度である

## 2

30～40重量%から固形分濃度を10重量%以下に調整するために多量の水が使用され、排水処理の負荷が増大する、等の課題があった。そのため、気相凝固法（例えば、特許文献1参照。）や緩凝析法（例えば、特許文献2参照。）等の新規造粒法が提案されるなど、様々な改良検討がなされてきた。しかしながら、そのような多大な  
5 努力にもかかわらず、設備コスト、省エネルギー、あるいは排水量軽減の面で依然として満足とは言い難く、新たな造粒法の開発が望まれていた。

さらに、このような状況を改善する目的で、新たな造粒法として高分子凝集剤を用いる方法が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。この方法は、乳化重合ラテックスに高分子凝集剤であるアニオン性ポリアクリルアミドと無機塩を加え造粒する手法である。しかし、この場合においても、良好な凝固粒子を得るため、重合後ラ  
10 テックスを多量の水で希釈し固形分濃度が10重量%以下に調整されることから、排水負荷の面で満足できるものではなかった。また乳化重合ラテックスの性状によらず80℃以上という比較的高温でのみ造粒操作が実施可能であり、エネルギー消費量の面でも満足できるものではなかった。

15 [特許文献1] 特開昭52-68285号公報

[特許文献2] 特開昭60-217224号公報

[特許文献3] 特開昭59-84922号公報

## 発明の開示

20 本発明は上記の点に解決を与えるため、（イ）体積平均粒子径50 $\mu$ m未満の微粉量が少なく、（ロ）低含水率で乾燥時のエネルギー消費量が小さく、（ハ）ポリマー軟化温度の近傍（重合温度近傍）での造粒操作が可能であるためエネルギー効率が良好であり、（ニ）固形分濃度10重量%以上での処理が可能であり排水処理の負荷が軽減する、新規の造粒方法を提案することを課題とする。

25

上記のような現状に鑑み、本発明者は鋭意検討を重ねた結果、乳化重合ラテックス

を特定の温度範囲に調整し、攪拌下にポリエチレンオキシドを加えた後、必要に応じて凝固剤を加え、ポリマー成分と水の相分離状態を形成させ、さらに凝固剤を加えてポリマー凝集粒子の水懸濁液を形成し、懸濁液の温度をポリマー軟化温度以上に調整することにより効率よく乳化重合ラテックス凝集粒子を製造できることを見出し、本  
5 発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、乳化重合ラテックス（ポリマー固形分100重量部）を、（A）ポリマー軟化温度（ $T_m$ ）に対し $T_m \pm 15^\circ\text{C}$ の範囲内となるように温度調整し、

（B）攪拌下にポリエチレンオキシドを0.03～3.0重量部加えた後、（C）0～1.5重量部の凝固剤を加えてポリマー成分と水の相分離状態を形成させ、（D）

10 さらに0.2～10重量部の凝固剤を加え体積平均粒子径が $50 \sim 500 \mu\text{m}$ のポリマー凝集粒子の水懸濁液を形成し、（E）懸濁液の温度を $T_m$ 以上に調整することを特徴とする、乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法に関する。

好ましい実施態様は、ポリマー固形分100重量部に対し、ポリエチレンオキシド以外から選ばれた非イオン性界面活性剤0.01～3.0重量部を、少なくとも

15 （D）の凝固剤を加える前に添加することを特徴とする、前記の製造方法に関する。

好ましい実施態様は、乳化重合ラテックスのポリマーの体積平均粒子径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、前記いずれかに記載の製造方法に関する。

好ましい実施態様は、乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度が10～35重量%の範囲内であることを特徴とする、前記いずれかに記載の製造方法に関する。

20 好ましい実施態様は、乳化重合ラテックスをポリマー軟化温度（ $T_m$ ）に対し $T_m \pm 10^\circ\text{C}$ の温度範囲内に調整することを特徴とする、前記いずれかに記載の製造方法に関する。

好ましい実施態様は、ポリマー固形分100重量部に対し、粘度平均分子量が60万～800万のポリエチレンオキシドを0.01～10重量%濃度の水溶液で、

25 0.05～2.0重量部加えることを特徴とする、前記いずれかに記載の製造方法に関する。

好ましい実施態様は、ポリマー固形分100重量部に対し、ポリエチレンオキシド以外から選ばれた非イオン性界面活性剤を0.01～10重量%濃度の水溶液で0.05～2.0重量部加えることを特徴とする、前記いずれかに記載の製造方法に関する。

- 5 好ましい実施態様は、凝固剤が、一価若しくは二価の無機塩および／または無機酸の水溶液であることを特徴とする、前記いずれかに記載の製造方法に関する。

- 好ましい実施態様は、乳化重合により製造した重合体ラテックスが、アクリル酸エステル50～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～40重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～10重量%ならびに多官能性モノマー0～5重量%を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下のゴムラテックスの固形分50～95重量部に、メタクリル酸エステル10～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%ならびにメタクリル酸エステル、芳香族ビニルモノマーおよびシアン化ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる単量体混合物5～50重量部をグラフト重合することにより得られることを特徴とする、前記いずれかに記載の製造方法に関する。
- 10
- 15

- 好ましい実施態様は、乳化重合により製造した重合体ラテックスが、メタクリル酸メチル50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸エステル5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物60～95重量部をまず乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下に、メタクリル酸メチル20～80重量%、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物5～40重量部を、合計量が100重量部になるように重合することにより得られることを特徴とする、前記いずれかに記載の製造方法に関する。
- 20

- 25 好ましい実施態様は、乳化重合により製造した重合体ラテックスが、ブタジエン50～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～40重量%、ブタジエンおよび芳香

- 族ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー 0～10 重量%ならびに多官能性モノマー 0～5 重量%を重合してなり、ガラス転移温度が 0℃以下のゴムラテックスの固形分 50～95 重量部に、メタクリル酸エステル 10～100 重量%、芳香族ビニルモノマー 0～90 重量%、シアン化ビニルモノマー 0～25 重量%ならびにメタクリル酸エステル、芳香族ビニルモノマーおよびシアン化ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー 0～20 重量%からなる単量体混合物 5～50 重量部をグラフト重合することにより得られることを特徴とする、前記いずれかに記載の製造方法に関する。
- 10 本発明の乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法は、従来の塩析等による造粒方法に比べ、(イ)粒子径 50  $\mu$ m 未満の微粉量が少なく、(ロ)低含水率で乾燥時のエネルギー消費量が小さく、(ハ)ポリマー軟化温度近傍（重合温度近傍）での造粒操作が可能であるためエネルギー効率が良好であり、(ニ)固形分濃度 10 重量%以上での処理が可能であるため排水処理の負荷を軽減できる、等の優れた効果を有する造
- 15 粒操作が実現できる。

### 発明を実施するための最良の形態

- 本発明における乳化重合ラテックスの重合体粒子は、特に制限されるものではないが、(1)アクリル酸エステル 50～100 重量%、芳香族ビニルモノマー 0～40 重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー 0～10 重量%ならびに多官能性モノマー 0～5 重量%を重合してなり、ガラス転移温度が 0℃以下のゴムラテックスの固形分 50～95 重量部に、メタクリル酸エステル 10～100 重量%、芳香族ビニルモノマー 0～90 重量%、シアン化ビニルモノマー 0～25 重量%ならびにメタクリル酸エステル、芳香族ビニルモノマーおよびシアン化ビニルモノマーと共重合可能な
- 20 ビニルモノマー 0～20 重量%からなる単量体混合物 5～50 重量部をグラフト重合することにより得られる重合体ラテックス、(2)メタクリル酸メチル 50～95
- 25

## 6

重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸エステル5～50重量%、  
およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物60～95重  
量部をまず乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下に、メタクリル酸メチル  
20～80重量%、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル  
5 酸エステルより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%およびこれらと共重合可  
能なビニルモノマー0～20重量%との混合物5～40重量部を、合計量が100重  
量部になるように重合することにより得られる重合体ラテックス、(3) ブタジエン  
50～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～40重量%、ブタジエンおよび芳香  
族ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー0～10重量%ならびに多官能性モ  
10 ノマー0～5重量%を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下のゴムラテックスの  
固形分50～95重量部に、メタクリル酸エステル10～100重量%、芳香族ビニ  
ルモノマー0～90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%ならびにメタク  
リル酸エステル、芳香族ビニルモノマーおよびシアン化ビニルモノマーと共重合可能  
なビニルモノマー0～20重量%からなる単量体混合物5～50重量部をグラフト重  
15 合することにより得られる重合体ラテックス、の何れかが、後述する理由により好適  
に使用され得る。

上記(1)～(3)に記載した乳化重合ラテックスの重合体粒子の一般的な製造方  
法は、例えば、特開平2-269755号公報、特開平8-217817号公報に詳  
細に記述されている。しかしながら、これに限定されるものではない。

20 上記(1)～(3)の重合体粒子が好適に使用される理由は、熱可塑性樹脂の品質  
改良剤として広範に用いられており、本発明の重合体粒子として回収した場合におい  
ても、それらの有する様々な品質向上効果を発現させることが可能となるためである  
。しかしながら、本発明で用いることのできる乳化重合ラテックスの重合体粒子は、  
これらに限定されるものではなく、例えば、次のモノマー群から選ばれた1種または  
25 2種以上のモノマーを主とする単量体組成物を共重合またはグラフト重合させた重合  
体粒子の単独または混合物からなるラテックス重合体粒子を用いることができる。

上記モノマー群としては、例えば、（１）メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート等の炭素数が１０以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類、（２）メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート等の炭素  
5 数が１０以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類、（３）スチレン、 $\alpha$ －メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン等のビニルアレーン類、（４）アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸類、（５）アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルシアン類、（６）塩化ビニル、臭化ビニル、クロロブレン等のハロゲン化ビニル類、（７）酢酸ビニル、（８）エチレン、プロピレン、  
10 ブチレン、ブタジエン、イソブチレン等のアルケン類、（９）アリルメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、モノエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタクリレート等の多官能性モノマーが例示される。

前記重合体粒子の平均粒子径には特に制限はないが、通常の乳化重合で得られる体  
15 積平均粒子径０．０５～０．５ $\mu$ mの重合体粒子を好適に用いることができる。なお、前記重合体粒子の体積平均粒子径は、例えば、MICROTRAC UPA（日機装株式会社製）を用いることにより測定することができる。

本発明で用いる乳化重合ラテックスの固形分濃度は、本発明の目的が達成される限り特に制限はないが、通常１０～３５重量％が好ましく、１２～３０重量％がより好ましい。乳化重合ラテックスの固形分濃度が、１０重量％よりも低い場合は、通常の  
20 乳化重合時の固形分濃度である３０～４０重量％から固形分濃度を１０重量％以下に調整するために多量の水が必要となり、排水負荷が増大する。一方、乳化重合ラテックスの固形分濃度が３５重量％よりも高い場合は、ポリエチレンオキシドを添加した際の系の粘度が極度に高くなり、攪拌混合操作等が困難となる場合がある。なお、ラ  
25 テックスの固形分濃度の測定は、ラテックス０．５gを１２０℃の熱風対流型乾燥機に３時間入れて水分を蒸発させ、乾燥前のラテックス重量と乾燥後のポリマー重量か



らラテックスの固形分濃度を算出することにより行うことができる。

本発明では、乳化重合ラテックスの温度が、ポリマー軟化温度（以下、 $T_m$ ともいう。）に対し $T_m \pm 15^\circ\text{C}$ の範囲内となるように温度調整することが好ましく、 $T_m \pm 10^\circ\text{C}$ の範囲内となるように温度調整することがより好ましい。乳化重合ラテックスの温度が $(T_m - 15)^\circ\text{C}$ より低い場合は、粒子径 $50\ \mu\text{m}$ 未満の凝集粒子の生成が頻発する場合があるため好ましくない。一方、乳化重合ラテックスの温度が $(T_m + 15)^\circ\text{C}$ より高い場合は、目的とする粒子径から大きく外れた粗大粒子の生成が頻発する場合があるため好ましくない。ここでポリマー軟化温度とは、塩析により得たポリマー凝集粒子の水懸濁液を加熱した際に、ポリマー凝集粒子内の含水率が、加温前の含水率よりも5重量%以上低下する温度を意味する。本発明におけるポリマー軟化温度の測定は、乳化重合ラテックスを透析チューブに入れ両端を結び、 $20^\circ\text{C}$ の5重量%塩化カルシウム水溶液に5時間浸漬し、完全に凝固を終了させチューブ状の凝固体を得、ここで得たチューブ凝固体を $30^\circ\text{C} \sim 99^\circ\text{C}$ まで $5^\circ\text{C}$ 刻みで各温水中に10分間浸漬し加熱処理を実施し、各温度で得られたチューブ凝固体を熱風対流型乾燥機を用いて水分を蒸発させ、乾燥前のチューブ凝固体重量と乾燥後のチューブ凝固体重量から含水率を求めることにより実施し、加温前の含水率よりも含水率が5重量%以上低下した温度をポリマー軟化温度（ $T_m$ ）とすることとする。

本発明では、乳化重合ラテックスにポリエチレンオキシドを水溶液あるいは粉体等のニート状態で加えることができるが、通常水溶液で加えるのが操作上簡便であることから好ましい。ポリエチレンオキシド水溶液の濃度には特に制限はないが、通常、 $0.01 \sim 10$ 重量%であることが好ましい。水溶液濃度が、 $0.01$ 重量%よりも低い場合は所定量のポリエチレンオキシドを加えるために多量の水溶液を使用する必要があり、逆に水溶液濃度が $10$ 重量%よりも高い場合は、ポリエチレンオキシド水溶液の粘度が高くなるため取り扱いが困難となる傾向がある。

本発明で用いるポリエチレンオキシドの分子量は特に制限されないが、粘度平均分子量が $60$ 万 $\sim 800$ 万であること好ましく、更には $150$ 万 $\sim 500$ 万であること

がより好ましい。粘度平均分子量が60万よりも低い場合は、乳化重合ラテックスにポリエチレンオキシドを添加しても軟凝集状態が形成されず、本発明の目的を達成できない場合がある。一方、粘度平均分子量が800万よりも高い場合は、乳化重合ラテックスにポリエチレンオキシドを添加した時の粘度上昇が激しくなり、攪拌混合操作が困難となる場合がある。ここで、乳化重合ラテックスの軟凝集状態とは、例えば

5 ポリエチレンオキシド分子鎖がラテックス粒子間を架橋することにより系の粘度が上昇した状態であり、ポリエチレンオキシドを添加する前の乳化重合ラテックスの粘度よりも2倍以上系の粘度が上昇した状態を意味する。なお、ポリエチレンオキシドの粘度平均分子量は、ベンゼン溶媒、20℃の条件で測定することができる。

10 本発明で用いるポリエチレンオキシドは、エチレンオキシドを重合して得られるエチレンオキシド単位を有する高分子化合物であればよく、例えば、ポリエチレンオキシド、高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドエチレン

15 ンオキシド付加物、油脂のエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物などを用いることができる。

また、ポリエチレンオキシドの添加方法には特に制限はなく、所定量をラテックスに一気に添加、分割添加、あるいは連続的に添加することができる。

ポリエチレンオキシドの添加量は、乳化重合ポリマー固形分100重量部に対し、

20 0.03～3.0重量部（300～30000ppm）が好ましく、0.05～2重量部がより好ましい。ポリエチレンオキシドの添加量が0.03重量部よりも少ない場合は、軟凝集状のポリマー成分と水の相分離状態の形成が起こりにくくなる傾向にあり、その後の凝固剤の添加で粗大粒子の形成が頻発する、あるいは最悪の場合系が塊状化し、本発明の目的を達成できなくなる場合がある。一方、ポリエチレンオキシ

25 ドの添加量が3.0重量部よりも多い場合は、その後の造粒挙動等には大きな影響は少ないが、低含水率化や微粉量削減効果はポリエチレンオキシドを0.03～3.0

重量部の範囲で添加した場合と大差がないこと、また製造コストの高騰の面でも好ましくない。

本発明では、乳化重合ラテックスにポリエチレンオキシドを添加している途中あるいは添加終了後に、乳化重合ポリマー粒子、ポリエチレンオキシド、および水の3成分の軟凝集状態が形成される。その後、同温で攪拌を継続する、あるいは（C）凝固剤を0～1.5重量部加えると、軟凝集状ポリマー成分から水が分離し始め、系は、軟凝集状ポリマー成分と水の相分離状態となる。さらに、（D）凝固剤を0.2～10重量部添加すると、軟凝集状ポリマー成分からの水の分離がさらに進行し、最終的にポリマー凝集粒子の水懸濁液が形成される。

10 本発明において、軟凝集状ポリマー成分から水を分離させ、軟凝集状ポリマー成分と水の相分離状態を形成するために加える（C）凝固剤は、0～1.5重量部が好ましい。この相分離状態の形成は、乳化重合ラテックスの体積平均粒子径に依存し、体積平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 以下の場合には（C）凝固剤を0.2～1.5重量部程度加えるのが好ましく、体積平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ 以上の場合は0～1.0重量部程度加えるのが好ましい。

さらに本発明において、軟凝集状ポリマー成分と水の相分離状態からポリマー凝集粒子の水懸濁液を形成させるために加える（D）凝固剤は0.2～10重量部であることが好ましい。ここでの（D）凝固剤の添加量が0.2重量部より少ない場合は、軟凝集状成分が残存し、その後の脱水操作が困難となるため好ましくない。また、ここでの（D）凝固剤が10重量部より多い場合は回収後のポリマー凝集粒子中の残留金属塩量が増え、耐熱性等の品質に悪影響を及ぼすため好ましくない。

本発明に用いることのできる（C）若しくは（D）凝固剤としては、該乳化重合ラテックスを凝析・凝固し得る性質を有する無機酸（塩）および／または有機酸（塩）の水溶液であれば良いが、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸ナト

リウム、硝酸カリウム、塩化カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、塩化バリウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバン等の無機塩類の水溶液、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類の水溶液、酢酸、ギ酸等の有機酸類およびそれらの水溶液、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カルシウム等の有機酸塩類の水溶液を単独または2種以上を混合して用いることができる。これらの中でも、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化バリウム、塩酸、硫酸等の一価若しくは二価の無機塩あるいは無機酸の水溶液が好適に使用できる。前記凝固剤の添加方法には特に制限は無く、一気に添加、分割添加、あるいは連続的に添加することができる。

さらに本発明では、乳化重合ラテックスのポリマー固形分100重量部に対し、ポリエチレンオキシド以外から選ばれた非イオン性界面活性剤0.01～3.0重量部、好ましくは0.05～2.0重量部の共存下で乳化重合ポリマーの凝集操作を実施するのが好ましい。

ポリエチレンオキシド以外から選ばれた非イオン性界面活性剤としては、でんぷん、ゼラチン、部分ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸およびその塩、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、スルホン化ポリスチレン等の天然物および合成高分子非イオン性界面活性剤を単独または2種以上を混合して用いることができる。これらの中でも、部分ケン化ポリビニルアルコール、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースが好ましく、さらに本発明の目的をより効率的に達成する上では部分ケン化ポリビニルアルコールがより好ましい。

乳化重合ポリマーの凝集時に非イオン性界面活性剤を共存させる主な目的は、粗大凝集粒子の生成を抑制するためである。本発明において、粗大凝集粒子が生成し易く

なるのは、乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度が高い領域で凝集操作を実施する場合である。特に乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度が20～35重量%の範囲で凝集操作を実施する場合、非イオン性界面活性剤を共存させることで、上記効果が得られ易くなる。非イオン性界面活性剤の添加量が0.01部よりも少ない場合は粗大凝集粒子の生成抑制効果が得られにくくなる傾向がある。一方、非イオン性界面活性剤の添加量が3.0部よりも多い場合は、回収後のポリマー凝集粒子中の非イオン性界面活性剤残存量が多くなり、耐熱性等の品質に悪影響を及ぼすため好ましくない。

- 5 非イオン性界面活性剤の添加順序には特に制限はないが、目的の効果がより得られやすくなる点から、系中に(D)凝固剤を添加する前に添加することが好ましく、例えば、温度調整する前の乳化重合ラテックスに、若しくは乳化重合ラテックスを温度調整した後に、またはポリエチレンオキシドの添加前、添加中若しくは添加後の系中に加えることができる。更には、(C)の凝固剤の添加後に非イオン性界面活性剤を加えても良い。これらの中でも、ポリエチレンオキシド添加後の系中に加えるのが、粗大凝集粒子の生成抑制効果を得られやすい点から、特に好ましい。

- 10 非イオン性界面活性剤の添加時の状態は特に限定されず、水溶液あるいは粉体等のニート状態で加えることができる。中でも、通常水溶液で加えるのが、操作上簡便であることから好ましい。非イオン性界面活性剤水溶液の濃度には特に制限はないが、通常、0.01～10重量%であることが好ましい。水溶液濃度が、0.01重量%よりも低い場合は所定量の非イオン性界面活性剤を加えるために多量の水溶液を使用する必要がある。逆に水溶液濃度が10重量%よりも高い場合は、非イオン性界面活性剤水溶液の粘度が高くなり取り扱いが困難となる場合がある。非イオン性界面活性剤の添加方法には、特に制限はないが、一気に添加、分割添加、あるいは連続的に添加することができる。

- 25 本発明により得られるポリマー凝集粒子の体積平均粒子径は50～500  $\mu\text{m}$ が好ましい。体積平均粒子径が50  $\mu\text{m}$ よりも小さい場合は、脱水排水中への微粉の流出

が顕著となるため好ましくない。一方、体積平均粒子径（目的ポリマー凝集粒子の多  
段凝集を含む）が $500\mu\text{m}$ よりも大きい場合は、脱水後含水率が高くなり、乾燥に  
要する時間が長くなるため好ましくない。ポリマー凝集粒子の粒子径は、本発明の範  
囲内において、温度が低いほど、あるいは攪拌混合が激しいほど小さくなる傾向にあ  
るが、本発明の範囲内で目的粒子径のポリマー凝集粒子が得られるよう、それらを調  
整すればよい。なお、ポリマー凝集粒子の体積平均粒子径は、MICROTRAC  
FRA-SVRS C（日機装株式会社製）を用いることにより測定することができる  
。

本発明では、ポリマー凝集粒子の水懸濁液が得られた段階で、（E）ポリマー凝集  
粒子の水懸濁液の温度をポリマー軟化温度（ $T_m$ ）以上に調整し、熱処理により凝集  
粒子内のポリマー粒子間の融着を促進させることが好ましい。熱処理の温度は特に上  
限はないが、通常、 $120^\circ\text{C}$ 以下であることが、操作上簡便であるため、好ましい。  
これにより、ポリマー凝集粒子の機械的強度が増すとともにポリマー凝集粒子の含水  
率が低下する。なお、本発明において、この（E）の操作は、造粒操作をポリマー軟  
化温度（ $T_m$ ）以上で行った場合は、既に温度調整されているとみなすことができる  
ため、特に実施しなくてもよい。また、加熱処理を実施するにあたり、加熱中および  
乾燥時（後）の粒子間凝集を抑制するため公知の粒子間融着防止処理を実施しても良  
い。

その後、常法に従って、脱水および乾燥操作を行えば本発明による乳化重合ラテッ  
クスのポリマー凝集粒子が回収できる。

#### 〔実施例〕

次に本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみ  
に限定されるものではない。

#### （脱水後含水率の測定）

実施例、比較例および参考例で得られた凝集粒子懸濁液 $100\text{g}$ （固形分濃度：

5～38重量%)をアスピレーターで3分間吸引ろ過した後、脱水樹脂を回収し、100℃熱風対流型乾燥機に12時間入れて水分を蒸発させ、乾燥前の脱水直後樹脂重量を $W_w$ 、乾燥後樹脂重量を $W_d$ とし、下記式1から求めた。

$$\text{脱水後含水率 (\%)} = [(W_w - W_d) / W_w] \times 100 \quad (\text{式1})$$

5 (微粒子ポリマー成分含量の測定)

実施例、比較例および参考例で得られた凝集粒子懸濁液の粒子径分布を、マイクロトラック (日機装株式会社製MICROTRAC FRA-SVRSC) で測定し、50  $\mu$ m未満の粒子の累積頻度%から求めた。

(粗大ポリマー凝集粒子含量の測定)

- 10 実施例、比較例および参考例で得られた凝集粒子懸濁液1000g (固形分濃度: 8～38重量%)をアスピレーターで吸引ろ過した後、脱水樹脂を回収し、50℃熱風対流型乾燥機に24時間入れて水分を蒸発させ、得られた乾燥粒子を16メッシュの篩で分級し、16メッシュ篩上に残った乾燥粒子重量を $W_1$ 、16メッシュ篩を通過した乾燥粒子重量を $W_2$ とし、下記式2から求めた。

$$15 \quad \text{粗大ポリマー凝集粒子含量 (\%)} = [(W_1) / (W_1 + W_2)] \times 100 \quad (\text{式2})$$

(ポリマー軟化温度 $T_m$ の測定)

- 片端を結んだ透析チューブ (フナコシ株式会社製スペクトラバイオテックメンブレン/ポア 1.1、MWCO8000、16mm) に乳化重合ラテックス10gを入れ、ソーセージ状になるようにもう一端を結び、20℃の5重量%塩化カルシウム水溶液3000gに5時間浸漬し完全に凝固を終了させ、チューブ状の凝固体を得た。ここで得られたチューブ凝固体を、30℃～99℃まで5℃刻みで各温水中に10分間浸漬し加熱処理を実施した。各温度で得られたチューブ凝固体を100℃熱風対流型乾燥機に12時間入れて水分を蒸発させ、乾燥前のチューブ凝固体重量を $W_a$ 、乾燥後のチューブ凝固体重量を $W_b$ として、下記式3から含水率を求め、含水率が加温前の含水率よりも5重量%以上低下した温度をポリマー軟化温度 ( $T_m$ ) とした。
- 25

$$\text{含水率 (\%)} = [(W_a - W_b) / W_a] \times 100 \quad (\text{式3})$$

以下、実施例、比較例および参考例の中で用いる部および%は、それぞれ重量部および重量%を示す。また、実施例、比較例および参考例の中で用いる平均粒子径は体積平均粒子径を示す。

(実施例1)

- 5 温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口、単量体と乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水124部、ラウリル硫酸ナトリウム0.035部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら50℃に昇温した。次にブチルアクリレート（以下、BA）11.20部、2-エチルヘキシルアクリレート（以下、2-EHA）1.25部、アシルメタクリレート（以下、AMA）0.06部およびクメンハイドロパーオキサイド0.01部の混合物を仕込み、その10分後にホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部を蒸留水5部に溶解した混合液、およびエチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na塩0.01部と硫酸第一鉄・7水塩0.005部を蒸留水5部に溶解した混合液を仕込んだ。1時間攪拌後、そこにBA68.51部、2-EHA7.61部、AMA0.38部およびクメンハイドロパーオキサイド0.1
- 10 部からなる単量体の混合物を、4時間を要して滴下した。また、前記の単量体混合物の添加と同時に、1部のラウリル硫酸ナトリウムを5%水溶液にしたものを4時間におたり連続的に追加した。単量体混合物添加終了後、1.5時間攪拌を続け、アクリル系架橋ゴム重合体を得た。このアクリル系架橋ゴム重合体に、グラフト単量体成分として、メチルメタクリレート（以下、MMA）10.45部、BA0.55部なら
- 15 びにクメンハイドロパーオキサイド0.01部の混合物を50℃で1時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキサイド0.01部を添加し、さらに2時間攪拌を続けて重合を完結させ、体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃の乳化重合ラテックスAを作成した。
- 25 2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA500g（ポリマー固形分100部）を採り、脱イオン水500gを加え、40℃に調整した（ポリマー固形分濃度20%）。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製



PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液40g(0.2部)を3分間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液10g(0.75部)を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液10g(0.75部)を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液40g(1.0部)を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

(実施例2)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA(体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃)を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA250g(ポリマー固形分100部)を採り、脱イオン水750gを加え、40℃に調整した(ポリマー固形分濃度10%)。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液20g(0.2部)を1.5分間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液5g(0.75部)を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液5g(0.75部)を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液20g(1.0部)を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

(実施例3)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA(体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃)を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA750g(ポリマー固形分100部)を採り、脱イオン水250gを加え、40℃に調整した(ポリマー固形分濃度30%)。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液60g(0.2部)を5分

間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液15g(0.75部)を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液15g(0.75部)を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液60g(1.0部)を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

(実施例4)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA(体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃)を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA875g(ポリマー固形分100部)を採り、脱イオン水125gを加え、40℃に調整した(ポリマー固形分濃度35%)。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液70g(0.2部)を7分間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液17.5g(0.75部)を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液17.5g(0.75部)を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液70g(1.0部)を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

(実施例5)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA(体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃)を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA500g(ポリマー固形分100部)を採り、脱イオン水500gを加え、25℃に調整した(ポリマー固形分濃度20%)。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液40g(0.2部)を3分間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液10g(0.75部)を

添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液10g(0.75部)を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液40g(1.0部)を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

5 (実施例6)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA(体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃)を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA500g(ポリマー固形分100部)を採り、脱イオン水500gを加え、55℃に調整した(ポリマー固形分濃度20%)。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液40g(0.2部)を3分間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液10g(0.75部)を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液10g(0.75部)を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液40g(1.0部)を加えた後、55℃で5分間攪拌した。

(実施例7)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA(体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃)を得た。

20 2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA775g(ポリマー固形分100部)を採り、脱イオン水225gを加え、40℃に調整した(ポリマー固形分濃度31%)。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-3Z、粘度平均分子量60万~110万)水溶液93g(0.3部)を9分間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液15.5g(0.75部)を25 添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液15.5g(0.75部)を加え、ポリマー凝集粒子

の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液62g（1.0部）を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

（実施例8）

- 5 実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA（体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃）を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA500g（ポリマー固形分100部）を採り、脱イオン水500gを加え、40℃に調整した（ポリマー固形分濃度20%）。そこへ、攪拌下で0.5%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製PEO-18Z、粘度平均分子量430万～480万）水溶液20g（0.05部）を1.5分間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液10g（0.75部）を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液10g（0.75部）を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パ  
10  
15 ルミチン酸カリウム水溶液40g（1.0部）を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

（実施例9）

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA（体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃）を得た。

- 20 2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA500g（ポリマー固形分100部）を採り、脱イオン水500gを加え、40℃に調整した（ポリマー固形分濃度20%）。そこへ、攪拌下で0.5%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製PEO-27、粘度平均分子量600万～800万）水溶液20g（0.05部）を1.5分間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液10g  
25 （0.75部）を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液10g（0.75部）を加え、ポリ

マー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パ  
ルミチン酸カリウム水溶液40g（1.0部）を加えた後、80℃に加熱して熱処理  
操作を実施した。

（実施例10）

5 実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA（体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリ  
マー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃）を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA500g（ポリマー固形分  
100部）を採り、脱イオン水500gを加え、40℃に調整した（ポリマー固形分  
濃度20%）。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製P  
10 EO-8Z、粘度平均分子量170万～220万）水溶液600g（3.0部）を  
30分間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液10g（0.75部  
）を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そ  
こへ、15%塩化カルシウム水溶液40g（3.0部）を加え、ポリマー凝集粒子の  
水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パ  
15 ルミチン酸カリ  
ウム水溶液40g（1.0部）を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した  
。

（実施例11）

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA（体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリ  
マー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃）を得た。

20 2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA500g（ポリマー固形分  
100部）を採り、脱イオン水500gを加え、40℃に調整した（ポリマー固形分  
濃度20%）。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製P  
EO-8Z、粘度平均分子量170万～220万）水溶液40g（0.2部）を3分  
間かけて連続添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態とな  
25 った。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液10g（0.75部）を加え、ポリマー  
凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、

5 %パルミチン酸カリウム水溶液40 g (1.0部)を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

(実施例12)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA (体積平均粒子径0.175  $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃)を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA 500 g (ポリマー固形分100部)を採り、脱イオン水500 gを加え、40℃に調整した (ポリマー固形分濃度20%)。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド (住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万) 水溶液40 g (0.2部)を3分間かけて連続添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液4 g (0.30部)を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液40 g (1.0部)を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

15 (実施例13)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA (体積平均粒子径0.175  $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃)を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA 500 g (ポリマー固形分100部)を採り、脱イオン水500 gを加え、40℃に調整した (ポリマー固形分濃度20%)。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド (住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万) 水溶液40 g (0.2部)を3分間かけて連続添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液133 g (10部)を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液40 g (1.0部)を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

## (実施例 14)

攪拌機付反応器に脱イオン水 200 部、パルミチン酸カリウム 0.08 部、および硫酸ナトリウム 0.01 部を仕込み、窒素置換後、70℃に昇温した。これに過硫酸カリウム 0.1 部を加え 30 分間攪拌した後、メチルメタクリレート 80 部、ブチル  
5 アクリレート 20 部よりなるモノマー混合物を 4 時間に渡って連続追加した。その間、モノマー混合物添加開始から、30 分、60 分、90 分、および 120 分目にパルミチン酸カリウム 0.4 部を追加した。モノマー添加終了後、同温度で 1.5 時間保持し重合を完結させ、乳化重合ラテックス B（体積平均粒子径 0.138  $\mu\text{m}$ 、ポリマー固形分濃度 32%、ポリマー軟化温度 70℃）を得た。

- 10 2 L のセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックス B 500 g（ポリマー固形分 100 部）を採り、脱イオン水 500 g を加え、75℃に調整した（ポリマー固形分濃度 16%）。そこへ、攪拌下で 1% ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製 PEO-8Z、粘度平均分子量 170 万～220 万）水溶液 32 g（0.2 部）を 3 分間かけて連続添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の 2 相分離状態とな  
15 った。そこへ、15% 塩化カルシウム水溶液 8 g（0.75 部）を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。その後、95℃に加熱して熱処理操作を実施した。

## (実施例 15)

攪拌機付反応器に脱イオン水 200 部、パルミチン酸カリウム 0.3 部、および硫酸ナトリウム 0.01 部を仕込み、窒素置換後、70℃に昇温した。これに過硫酸カリウム 0.1 部を加え 30 分間攪拌した後、メチルメタクリレート 80 部、ブチルア  
20 クリレート 20 部よりなるモノマー混合物を 4 時間に渡って連続追加した。その間、モノマー混合物添加開始から、30 分、60 分、90 分、および 120 分目にパルミチン酸カリウム 0.4 部を追加した。モノマー添加終了後、同温度で 1.5 時間保持し重合を完結させ、乳化重合ラテックス C（体積平均粒子径 0.072  $\mu\text{m}$ 、ポリマー  
25 一固形分濃度 32%、ポリマー軟化温度 70℃）を得た。

2 L のセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックス C 500 g（ポリマー固形分

## 23

100部)を採り、脱イオン水500gを加え、75℃に調整した(ポリマー固形分濃度16%)。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液32g(0.2部)を3分間かけて連続添加し、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液8g(0.75部)を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液8g(0.75部)を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。その後、95℃に加熱して熱処理操作を実施した。

## (実施例16)

- 10 攪拌機付反応器に脱イオン水220部、ほう酸0.3部、炭酸ナトリウム0.03部、N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム0.09部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.09部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.006部、および硫酸第一鉄7水塩0.002部を仕込み、窒素置換後、80℃に昇温した。これにメチルメタクリレート25部、アリルメタクリレート0.1部、t-ブチルヒドロパーオキシド0.1部よりなるモノマー混合物のうち25%を一括して仕込み、
- 15 45分間重合を行った。続いてこの混合液の残り75%を1時間に渡って連続追加した。追加終了後、同温度で2時間保持し重合を完結させた。また、この間に0.2部のN-ラウロイルサルコシン酸ナトリウムを追加した。得られた最内層架橋メタクリル系重合体ラテックス中の重合体粒子の体積平均粒子径は、0.160 $\mu$ mであり、重合転化率(重合生成量/モノマー仕込量 $\times$ 100)は98%であった。続いて、上
- 20 記架橋メタクリル系重合体ラテックスを窒素気流中で80℃に保ち、過硫酸カリウム0.1部を添加した後、ブチルアクリレート41部、スチレン9部、アリルメタクリレート1部のモノマー混合液を5時間に渡って連続追加した。この間にオレイン酸カリウム0.1部を3回に分けて添加した。モノマー混合液の追加終了後、重合を完結させるためにさらに過硫酸カリウムを0.05部添加し2時間保持した。得られた重
- 25 合体の体積平均粒子径は0.230 $\mu$ mであり、重合転化率は99%であった。続いて、得られた上記ゴム状重合体ラテックスを80℃に保ち、過硫酸カリウム0.02



部を添加した後メチルメタクリレート24部、ブチルアクリレート1部、t-ブチルメルカプタン0.1部の混合液を1時間に渡って連続追加した。モノマー混合液の追加終了後1時間保持し、体積平均粒子径が0.250  $\mu\text{m}$ の多層構造を持つ乳化重合ラテックスD（体積平均粒子径0.250  $\mu\text{m}$ 、ポリマー固形分濃度33%、ポリマー軟化温度75°C）を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスD606g（ポリマー固形分100部）を採り、脱イオン水394gを加え、80°Cに調整した（ポリマー固形分濃度20%）。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万）水溶液20g（0.1部）を3分間かけて連続添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液10g（0.75部）を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。その後、95°Cに加熱して熱処理操作を実施した。

#### （実施例17）

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA（体積平均粒子径0.175  $\mu\text{m}$ 、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40°C）を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA750g（ポリマー固形分100部）を採り、脱イオン水250gを加え、40°Cに調整した（ポリマー固形分濃度30%）。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万）水溶液60g（0.2部）を5分間かけて連続添加し、3%-ポリビニルアルコール（日本合成化学社製GH-20M）水溶液25g（0.25部）を加え、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液15g

（0.75部）を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態となった。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液15g（0.75部）を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液60g（1.0部）を加えた後、80°Cに加熱して熱処理操作を実施した。

## (実施例 18)

実施例 1 と同様に、乳化重合ラテックス A（体積平均粒子径  $0.175\ \mu\text{m}$ 、ポリマー固形分濃度 40%、ポリマー軟化温度  $40^\circ\text{C}$ ）を得た。

2 L のセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックス A 750 g（ポリマー固形分 100 部）を採り、脱イオン水 250 g を加え、 $40^\circ\text{C}$  に調整した（ポリマー固形分濃度 30%）。そこへ、攪拌下で 1% ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製 PEO-8Z、粘度平均分子量 170 万～220 万）水溶液 60 g（0.2 部）を 5 分間かけて連続添加し、3%-ポリビニルアルコール（日本合成化学社製 GH-20M）水溶液 5 g（0.05 部）を加え、続いて 15% 硫酸ナトリウム水溶液 15 g（0.75 部）を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の 2 相分離状態となった。そこへ、15% 塩化カルシウム水溶液 15 g（0.75 部）を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5% パルミチン酸カリウム水溶液 60 g（1.0 部）を加えた後、 $80^\circ\text{C}$  に加熱して熱処理操作を実施した。

## 15 (比較例 1)

実施例 1 と同様に、乳化重合ラテックス A（体積平均粒子径  $0.175\ \mu\text{m}$ 、ポリマー固形分濃度 40%、ポリマー軟化温度  $40^\circ\text{C}$ ）を得た。

2 L のセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックス A 500 g（ポリマー固形分 100 部）を採り、脱イオン水 500 g を加え、 $20^\circ\text{C}$  に調整した（ポリマー固形分濃度 20%）。そこへ、攪拌下で 1% ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製 PEO-8Z、粘度平均分子量 170 万～220 万）水溶液 40 g（0.2 部）を 3 分間かけて連続添加し、続いて 15% 硫酸ナトリウム水溶液 10 g（0.75 部）を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の 2 相分離状態となった。そこへ、15% 塩化カルシウム水溶液 10 g（0.75 部）を加えると、クリーム状の微粒子ポリマー凝集粒子の水懸濁液が形成された。

25

## (比較例 2)

実施例 1 と同様に、乳化重合ラテックス A（体積平均粒子径  $0.175\ \mu\text{m}$ 、ポリマー固形分濃度 40%、ポリマー軟化温度  $40^{\circ}\text{C}$ ）を得た。

2 L のセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックス A 500 g（ポリマー固形分 100 部）を採り、脱イオン水 500 g を加え、 $60^{\circ}\text{C}$  に調整した（ポリマー固形分濃度 20%）。そこへ、攪拌下で 1% ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製 PEO-8Z、粘度平均分子量 170 万～220 万）水溶液 40 g（0.2 部）を 3 分間かけて連続添加し、続いて 15% 硫酸ナトリウム水溶液 10 g（0.75 部）を添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の 2 相分離状態となった。そこへ、15% 塩化カルシウム水溶液 10 g（0.75 部）を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5% パルミチン酸カリウム水溶液 40 g（1.0 部）を加えた後、 $80^{\circ}\text{C}$  に加熱して熱処理操作を実施した。

（比較例 3）

実施例 1 と同様に、乳化重合ラテックス A（体積平均粒子径  $0.175\ \mu\text{m}$ 、ポリマー固形分濃度 40%、ポリマー軟化温度  $40^{\circ}\text{C}$ ）を得た。

2 L のセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックス A 500 g（ポリマー固形分 100 部）を採り、脱イオン水 500 g を加え、 $40^{\circ}\text{C}$  に調整した（ポリマー固形分濃度 20%）。そこへ、攪拌下で 1% ポリエチレンオキシド（住友精化株式会社製 PEO-8Z、粘度平均分子量 170 万～220 万）水溶液 5.0 g（0.025 部）を 0.5 分間かけて連続添加した。この時、系は増粘状態となった。そこへ、15% 塩化カルシウム水溶液 20 g（1.5 部）を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5% パルミチン酸カリウム水溶液 40 g（1.0 部）を加えた後、 $80^{\circ}\text{C}$  に加熱して熱処理操作を実施した。

（比較例 4）

実施例 1 と同様に、乳化重合ラテックス A（体積平均粒子径  $0.175\ \mu\text{m}$ 、ポリマー固形分濃度 40%、ポリマー軟化温度  $40^{\circ}\text{C}$ ）を得た。

2 L のセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックス A 500 g（ポリマー固形分

100部)を採り、脱イオン水500gを加え、40℃に調整した(ポリマー固形分濃度20%)。そこへ、攪拌下で1%ポリエチレンオキシド(住友精化株式会社製PEO-8Z、粘度平均分子量170万~220万)水溶液40g(0.2部)を3分間かけて連続添加した。この時、系は軟凝集状ポリマー成分と水の2相分離状態とな

5 った。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液1.3g(0.10部)を加え、ポリマー凝集粒子と軟凝集状ポリマー成分の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液40g(1.0部)を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

(比較例5)

- 10 実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA(体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃)を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA750g(ポリマー固形分100部)を採り、脱イオン水250gを加え、40℃に調整した(ポリマー固形分濃度30%)。そこへ、攪拌下で3%-ポリビニルアルコール(日本合成化学社製GH-20M)水溶液25g(0.25部)を加え、続いて15%硫酸ナトリウム水溶液

15 15g(0.75部)を添加した。そこへ、15%塩化カルシウム水溶液15g(0.75部)を加え、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、5%パルミチン酸カリウム水溶液60g(1.0部)を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

- 20 (参考例)

実施例1と同様に、乳化重合ラテックスA(体積平均粒子径0.175 $\mu$ m、ポリマー固形分濃度40%、ポリマー軟化温度40℃)を得た。

2Lのセパラブルフラスコに、乳化重合ラテックスA200g(ポリマー固形分100部)を採り、脱イオン水800gを加え、5℃に調整した(ポリマー固形分濃度8%)。そこへ、攪拌下で15%塩化カルシウム水溶液32g(6.0部)を加え

25 、ポリマー凝集粒子の水懸濁液を得た。ポリマー凝集粒子間の融着を防止するため、

5 %パルミチン酸カリウム水溶液 16 g (1.0部) を加えた後、80℃に加熱して熱処理操作を実施した。

表1の最後の行に、乳化重合ラテックスA～Dのポリマー軟化温度 $T_m$ の測定結果を示した。また表1の最後の行以外の数値は、所定の温度での含水率である。処理温度20℃の行は加温前の含水率を表す。乳化重合ラテックスAのポリマー軟化温度 $T_m$ は40℃、乳化重合ラテックスBおよびCのポリマー軟化温度 $T_m$ は70℃、乳化重合ラテックスDのポリマー軟化温度 $T_m$ は75℃であった。

表1

熱処理温度 (℃)	ラテックス A	ラテックス B	ラテックス C	ラテックス D
20	51.2	60.9	60.0	62.0
25	51.2			
30	50.7			
35	49.4			
40	45.7	61.8	58.4	61.8
45	43.2	61.5	59.5	61.2
50	41.4	62.0	58.6	60.4
55	38.2	61.0	57.5	61.0
60	36.9	58.8	58.6	61.4
65	35.1	57.9	57.5	60.1
70	33.9	40.3	36.5	59.1
75	33.2	39.8	37.5	56.5
80	32.5	39.6	35.4	46.5
85		40.2	36.5	45.5
90		40.5	36.5	44.4
95		40.1	37.5	44.6
99		40.3	37.8	44.8
ポリマー軟化 温度 $T_m$ (℃)	40	70	70	75

表 2 には、実施例 1 ～ 18、比較例 1 ～ 5、および参考例の乳化重合ラテックス種、ポリマー軟化温度  $T_m$ 、ラテックス粒子径、凝集時の固形分濃度、凝集時の温度をそれぞれ示した。

表 2

	乳化重合 ラテックス種	ポリマー軟 化温度 $T_m$ °C	ラテック ス粒子径 $\mu m$	凝集時の固 形分濃度 %	凝集時 の温度 °C
実施例 1	A	40	0.175	20	40
実施例 2	A	40	0.175	10	40
実施例 3	A	40	0.175	30	40
実施例 4	A	40	0.175	35	40
実施例 5	A	40	0.175	20	25
実施例 6	A	40	0.175	20	55
実施例 7	A	40	0.175	31	40
実施例 8	A	40	0.175	20	40
実施例 9	A	40	0.175	20	40
実施例 10	A	40	0.175	20	40
実施例 11	A	40	0.175	20	40
実施例 12	A	40	0.175	20	40
実施例 13	A	40	0.175	20	40
実施例 14	B	70	0.138	16	75
実施例 15	C	70	0.072	16	75
実施例 16	D	75	0.250	20	80
実施例 17	A	40	0.175	30	40
実施例 18	A	40	0.175	30	40
比較例 1	A	40	0.175	20	20
比較例 2	A	40	0.175	20	60
比較例 3	A	40	0.175	20	40
比較例 4	A	40	0.175	20	40
比較例 5	A	40	0.175	30	40
参考例	A	40	0.175	8	5

表3には、実施例1～18、比較例1～5、および参考例のポリエチレンオキシド  
粘度平均分子量、ポリエチレンオキシド使用部数、非イオン性界面活性剤の種類およ  
び添加量、凝固剤種、および凝固剤使用部数をそれぞれ示した。

表3

	ポリエチレンオキシド 粘度平均分子量 万	ポリエチレンオキシド 使用量 部	非イオン性界面活 性剤種 ／添加部数	凝固剤種	凝固剤使 用部数
実施例1	170～220	0.2	—	硫酸ナトリウム/ 塩化カルシウム	0.75/ 0.75
実施例2	170～220	0.2	—	同上	同上
実施例3	170～220	0.2	—	同上	同上
実施例4	170～220	0.2	—	同上	同上
実施例5	170～220	0.2	—	同上	同上
実施例6	170～220	0.2	—	同上	同上
実施例7	60～110	0.3	—	同上	同上
実施例8	430～480	0.05	—	同上	同上
実施例9	600～800	0.05	—	同上	同上
実施例10	170～220	3.0	—	同上	0.75/ 3.0
実施例11	170～220	0.2	—	塩化カルシウム	0.75
実施例12	170～220	0.2	—	同上	0.3
実施例13	170～220	0.2	—	同上	1.0
実施例14	170～220	0.2	—	同上	0.75
実施例15	170～220	0.2	—	硫酸ナトリウム/ 塩化カルシウム	0.75/ 0.75
実施例16	170～220	0.1	—	塩化カルシウム	0.75
実施例17	170～220	0.2	ポリビニルアルコール ／0.25部	硫酸ナトリウム/ 塩化カルシウム	0.75/ 0.75
実施例18	170～220	0.2	ポリビニルアルコール ／0.05部	同上	同上
比較例1	170～220	0.2	—	同上	同上
比較例2	170～220	0.2	—	同上	同上
比較例3	170～220	0.025	—	塩化カルシウム	1.5
比較例4	170～220	0.2	—	同上	0.1
比較例5	—	—	ポリビニルアルコール ／0.25部	硫酸ナトリウム/ 塩化カルシウム	0.75/ 0.75
参考例	—	—	—	塩化カルシウム	6.0

表4には、実施例1～18、比較例1～5、および参考例で得られた乳化重合ポリマー凝集粒子の、含水率、体積平均粒子径、16メッシュ篩上に残った粗粒量%、および体積平均粒子径50 $\mu$ m未満の微粉量%を示した。

表4

	乳化重合 ラテックス種	含水率 %	凝集粒子平 均粒子径 $\mu$ m	粗粒量 %	微粉量 %
実施例1	A	28.3	197	0.5	2.8
実施例2	A	34.2	202	0.1	1.2
実施例3	A	24.0	272	7.8	4.2
実施例4	A	22.1	268	8.3	5.7
実施例5	A	27.9	154	0.1	3.9
実施例6	A	32.1	287	6.2	0
実施例7	A	30.6	255	10.9	3.8
実施例8	A	31.9	150	0.6	5.0
実施例9	A	28.7	172	0.1	6.2
実施例10	A	29.6	201	0.7	3.8
実施例11	A	27.6	231	0.1	2.6
実施例12	A	28.6	186	0.1	3.1
実施例13	A	26.2	176	0.4	1.1
実施例14	B	28.2	219	2.9	3.3
実施例15	C	29.8	164	2.7	2.9
実施例16	D	36.0	278	0.5	0.9
実施例17	A	23.4	252	1.8	5.6
実施例18	A	22.8	277	3.8	3.8
比較例1	A	46.0	12	0	99.9
比較例2	A	37.2	407	29.1	0.1
比較例3	A	34.2	350	8.2	11.7
比較例4	A	ろ過困難	—	—	—
比較例5	A	48.5	287	22.3	4.6
参考例	A	45.5	221	18.9	10.8



以上の結果より、本発明の乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法では、従来の塩析・凝析等による造粒方法に比べ、（イ）粒子径が $50\mu\text{m}$ 未満の微粉量が少なく、（ロ）低含水率で乾燥時のエネルギー消費量が小さな凝集粒子となっており、（ハ）ポリマー軟化温度近傍（重合温度近傍）での造粒操作が可能であるためエネルギー効  
5 率が良好であり、（ニ）固形分濃度 $10\text{重量}\%$ 以上での処理が可能であるため排水処理の負荷を軽減できることがわかる。また、実施例3と実施例17、18の比較から、本発明の範囲内で乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度が高い場合、ポリエチレンオキシド以外から選ばれた非イオン性界面活性剤を共存させることで、生成凝集  
10 粒子中の粗粒量を大幅に削減できることがわかる。

10

15

20

25

## 請求の範囲

1. 乳化重合ラテックス（ポリマー固形分100重量部）を、（A）ポリマー軟化温度（ $T_m$ ）に対し $T_m \pm 15^\circ\text{C}$ の範囲内となるように温度調整し、（B）攪拌下にポリエチレンオキシドを0.03～3.0重量部加えた後、（C）0～1.5重量部  
5 の凝固剤を加えてポリマー成分と水の相分離状態を形成させ、（D）さらに0.2～1.0重量部の凝固剤を加え体積平均粒子径が50～500  $\mu\text{m}$ のポリマー凝集粒子の水懸濁液を形成し、（E）懸濁液の温度を $T_m$ 以上に調整することを特徴とする、乳化重合ラテックス凝集粒子の製造方法。
2. ポリマー固形分100重量部に対し、ポリエチレンオキシド以外から選ばれた  
10 非イオン性界面活性剤0.01～3.0重量部を、少なくとも（D）の凝固剤を加える前に添加することを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の製造方法。
3. 乳化重合ラテックスのポリマーの体積平均粒子径が0.05～0.5  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造方法。
4. 乳化重合ラテックスのポリマー固形分濃度が10～35重量%の範囲内である  
15 ことを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか一項に記載の製造方法。
5. 乳化重合ラテックスをポリマー軟化温度（ $T_m$ ）に対し $T_m \pm 10^\circ\text{C}$ の温度範囲内に調整することを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか一項に記載の製造方法。
6. ポリマー固形分100重量部に対し、粘度平均分子量が60万～800万のポ  
20 リエチレンオキシドを0.01～10重量%濃度の水溶液で、0.05～2.0重量部加えることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか一項に記載の製造方法。
7. ポリマー固形分100重量部に対し、ポリエチレンオキシド以外から選ばれた  
25 非イオン性界面活性剤を0.01～10重量%濃度の水溶液で0.05～2.0重量部加えることを特徴とする、請求の範囲第2項乃至第6項のいずれか一項に記載の製造方法。

8. 凝固剤が、一価若しくは二価の無機塩および／または無機酸の水溶液であることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか一項に記載の製造方法。

9. 乳化重合により製造した重合体ラテックスが、アクリル酸エステル50～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～40重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～10重量%ならびに多官能性モノマー0～5重量%を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下のゴムラテックスの固形分50～95重量部に、メタクリル酸エステル10～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%ならびにメタクリル酸エステル、芳香族ビニルモノマーおよびシアン化ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなる単量体混合物5～50重量部をグラフト重合することにより得られることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか一項に記載の製造方法。

10. 乳化重合により製造した重合体ラテックスが、メタクリル酸メチル50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するメタクリル酸エステル5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物60～95重量部をまず乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下に、メタクリル酸メチル20～80重量%、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルより選ばれた1種以上の単量体20～80重量%およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物5～40重量部を、合計量が100重量部になるように重合することにより得られることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか一項に記載の製造方法。

- 1 1. 乳化重合により製造した重合体ラテックスが、ブタジエン50～100重量  
%、芳香族ビニルモノマー0～40重量%、ブタジエンおよび芳香族ビニルモノマー  
と共重合可能なビニルモノマー0～10重量%ならびに多官能性モノマー0～5重量  
%を重合してなり、ガラス転移温度が0℃以下のゴムラテックスの固形分50～95  
5 重量部に、メタクリル酸エステル10～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～  
90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%ならびにメタクリル酸エステル  
、芳香族ビニルモノマーおよびシアン化ビニルモノマーと共重合可能なビニルモノマ  
ー0～20重量%からなる単量体混合物5～50重量部をグラフト重合することによ  
りより得られることを特徴とする、請求の範囲第1項乃至第8項のいずれか一項に記  
10 載の製造方法。

15

20

25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019823

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F6/22, C08F265/04, C08F279/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F6/14-6/22, C08F265/04, C08F279/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-258618 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 September, 1992 (14.09.92), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-10
A	JP 62-74908 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 06 April, 1987 (06.04.87), Claims; page 3, lower right column, lines 7 to 16; page 5, upper left column, line 16 to lower left column, line 17 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 March, 2005 (28.03.05)

Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019823

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-117006 A (Ube Cycon, Ltd.), 21 May, 1988 (21.05.88), Claims; page 3, upper left column, line 16 to upper right column, line 15 (Family: none)	1-10
A	JP 8-120172 A (General Electric Co.), 14 May, 1996 (14.05.96), Claims & US 5470895 A & EP 687689 A1	1-10
A	JP 7-138314 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 30 May, 1995 (30.05.95), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 10-279640 A (Ube Cycon, Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Claims (Family: none)	1-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F6/22, C08F265/04, C08F279/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F6/14-6/22, C08F265/04, C08F279/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-258618 A (日立化成工業株式会社) 1992.09.14, 特許請求の範囲、【0016】段落、(ファミリーなし)	1-10
A	JP 62-74908 A (日本合成ゴム株式会社) 1987.04.06, 特許請求の範囲、第3頁右下欄第7行から第16行、第5頁左上欄第16行から左下欄第17行 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.03.2005

国際調査報告の発送日

12.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 純

4J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 63-117006 A (宇部サイコン株式会社) 198 8.05.21, 特許請求の範囲、第3頁左上欄第16行から右上 欄第15行 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 8-120172 A (ゼネラル・エレクトリック・カン パニー) 1996.05.14, 特許請求の範囲 & US 5470895 A & EP 687689 A1	1-10
A	J P 7-138314 A (日本合成ゴム株式会社) 199 5.05.30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 10-279640 A (宇部サイコン株式会社) 199 8.10.20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10